

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. Februar 2002 (14.02.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/12363 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 12/42

NM 87111 (US). KRÄMER, Inge [DE/DE]; Gestütring
18, 85435 Erding (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/08940

(74) Anwalt: SPLANEMANN REITZNER BARONET-
ZKY WESTENDORP; Rumfordstrasse 7, 80469
München (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. August 2001 (02.08.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 38 147.2 4. August 2000 (04.08.2000) DE

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): SÜD-CHEMIE AG [DE/DE]; Lenbachplatz 6, 80333
München (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STEINMETZ, Alan,
Lawrence [US/US]; 1833 Woodfill Way, Louisville, KY
40205 (US). SCHALL, Norbert [DE/DE]; Am alten
Brunnen 12f, 85659 Forstern (DE). DZIWOK, Klaus
[DE/DE]; Weberbauerngasse 2, 83395 Freilassing (DE).
COUTELLE, Helmut [DE/DE]; Ismaningerstrasse 66,
85356 Freising (DE). SIMON, Wolfgang [DE/DE];
Ährenweg 11c, 85375 Neufahrn (DE). DICK, Stefan
[DE/US]; Ap. 2512, 6101 Imperata N.E., Albuquerque,

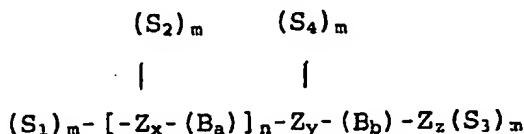
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: GRAFT POLYMERS OR GRAFT COPOLYMERS

(54) Bezeichnung: PFROPFPOLYMERE ODER -COPOLYMERE



mean identical or different polar or non-polar side chains; m = 1 - 10 and n means a whole number from 0 to 5000 and the structure is saturated with any end groups, characterised in that the central unit Z_x to Z_z represents an aminoplast central unit based on a melamine formaldehyde or urea formaldehyde resin.

(57) Abstract: The invention relates to graft polymers or copolymers of structure type (I), wherein (B_a) to (B_b) mean identical or different base polymer chains, optionally with free valencies for forming a cross-linked structure; Z_x to Z_z mean identical or different central units, optionally with free valencies for forming a cross-linked structure; (S_1) to (S_4)

(57) Zusammenfassung: Beschrieben werden Pfropfpolymere oder -copolymere des Strukturtyps, worin (B_a) bis (B_b) gleiche oder voneinander verschiedene Basis- oder Grundpolymerketten, gegebenenfalls mit freien Valenzen zur Ausbildung einer vernetzten Struktur; Z_x bis Z_z gleiche oder voneinander verschiedene Zentraleinheiten, gegebenenfalls mit freien Valenzen zur Ausbildung einer vernetzten Struktur; (S_1) bis (S_4) gleiche oder voneinander verschiedene polare oder unpolare Seitenketten; m = 1 - 10 und n eine ganze Zahl von 0 bis 5000 bedeuten und die Struktur durch beliebige Endgruppen abgesättigt ist, dadurch gekennzeichnet, dass die Zentraleinheit Z_x bis Z_z eine Aminoplast-Zentraleinheit auf der Basis eines Melamin-Formaldehyd- oder Harnstoff-Formaldehyd-Harzes darstellt.

WO 02/12363 A1

Pfropfpolymeren oder -copolymeren

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Pfropfpolymeren oder -copolymeren, welche eine Aminoplast-Zentraleinheit enthalten.

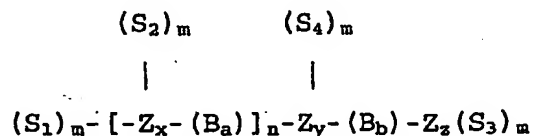
Pfropfpolymeren (Graft Polymers) bestehen im allgemeinen aus einer Hauptkette und "aufgepfropften" Nebenketten. Pfropfcopolymeren enthalten in der Hauptkette zwei oder mehrere Basis- oder Grundpolymer-Einheiten, auf die davon strukturell verschiedene Seitenketten aufgepfropft sind. Art, Anzahl und Länge der aufgepfropften Seitenketten bestimmen im wesentlichen die Merkmale dieser Stoffgruppe. Die Seitenketten können an die funktionellen Gruppen der Hauptkette gekoppelt sein, wobei eine oder mehrere Verzweigungen entstehen können.

Die Pfropfpolymeren oder -copolymeren können nach einem Verfahren hergestellt werden, bei dem auf einer bereits makromolekular vorliegenden Verbindung die Polymerisation unter Einsatz eines anders gearteten Polymers fortgesetzt wird, wobei dessen Moleküle auf die Kette des Makromoleküls als Seitenkette aufgepfropft werden. Man kann beispielsweise in die Hauptkette eine funktionelle Gruppe einführen, so dass auf etwa 25 bis 100 Monomere eine solche Gruppe entfällt. Die funktionelle Gruppe kann gegebenenfalls weiter umgewandelt werden, so dass an ihr eine Polymerisation von Monomeren, die die endgültige Seitenkette bilden, erfolgen kann.

Pfropfpolymeren und -copolymeren werden auf den verschiedensten Anwendungsgebieten eingesetzt, z.B. in Bindemittelsystemen für Farben und Lacke als Netzmittel und Haftvermittler. Ein wesentliches Merkmal ist die "lineare" Hauptkette, die mit funktionellen Gruppen ausgerüstet ist, an die die Seitenketten angehängt werden können.

Ein Überblick über diese Substanzklasse ist zu finden in IUPAC - Inf. Bull Nr. 30 (1967, S. 27).

Im allgemeinen sind die erfindungsgemäßen Pfropfpolymeren oder -copolymeren vom Strukturtyp



worin (B_a) bis (B_b) gleiche oder voneinander verschiedene Basis- oder Grundpolymerketten, gegebenenfalls mit freien Valenzen zur Ausbildung einer vernetzten Struktur; Z_x bis Z_z gleiche oder voneinander verschiedene Zentraleinheiten, gegebenenfalls mit freien Valenzen zur Ausbildung einer vernetz-

ten Struktur; (S_1) bis (S_4) gleiche oder voneinander verschiedene polare oder unpolare Seitenketten; $m = 1$ bis 10, vorzugsweise 2 bis 6, insbesondere 2 bis 4 und n eine ganze Zahl von 0 bis 5000 bedeuten und die Struktur durch beliebige Endgruppen abgesättigt ist.

Die Anwendung dieser Stoffgruppe ist sehr vielseitig, wobei die Möglichkeit zur Modifizierung der Pfropfpolymeren oder -copolymeren nicht auf den Einsatz in Hochpolymeren beschränkt ist, sondern die entstehenden Produkte auch durchaus noch in Wasser oder in Lösungsmitteln lösliche Polymere sein können. Die Hauptkette des Pfropfpolymeren oder -copolymeren ist im wesentlichen ein lineares Molekül. Dieses wird dadurch erzeugt, dass mindestens ein bifunktionelles Molekül polymerisiert oder polykondensiert wird, z.B. ein Diisocyanat, ein Diester, eine Dicarbonsäure, ein Dicarbonsäure-Anhydrid, ein Diol, ein Lacton, ein Lactam, oder eine andere bifunktionelle Verbindung aus der Gruppe der Silane oder Siloxane.

Im einfachsten Fall sind die "Seitenketten" die unterschiedlichen endständigen Gruppen (terminierende Endgruppen). Bei Pfropfpolymeren oder -copolymeren mit einem sehr hohen Molekulargewicht reicht aber die Modifizierung über die Endgruppen nicht aus, um die molekularen Eigenschaften dieser Produkte wesentlich zu ändern. Dies ist nur bei relativ geringen Molekulargewichten zu erwarten, z.B. von 10.000 bis 100.000 Dalton. Bei höhermolekularen Pfropfpolymeren oder -copolymeren ist die Einfügung von funktionellen Gruppen notwendig.

Die Herstellung der Pfropfpolymeren oder -copolymeren kann auf herkömmliche Art und Weise erfolgen, z.B. in Lösemitteln, in Wasser oder durch eine direkte Umsetzung der "Bausteine" mit oder ohne Hilfe eines Katalysators.

Alle diese Umsetzungen sind relativ aufwendig und weisen folgende Nachteile auf:

Die Einführung von Seitenketten mit funktionellen Gruppen ist im allgemeinen nicht einfach, da bei Zugabe der Seitenkettenmoleküle am Anfang entweder eine Quervernetzung stattfindet und damit kein Pfropfpolymer entsteht oder bei Zugabe nach der Ausbildung des linearen Grundgerüsts die notwendige Reaktionsfähigkeit mit der Seitenkette fehlt. Meist wird daher auf ein aufwendiges zwei- oder mehrstufiges Verfahren ausgewichen, bei dem erst z.B. durch "Anoxidation" einer PE-Basispolymerkette die notwendigen Reaktionszentren geschaffen werden müssen, an die dann eine Seitenkette angehängt werden kann.

Weiterhin hat die Herstellung der Pfropfpolymeren nach herkömmlichen Verfahren den Nachteil, dass die Seitenketten bei radikalischer oder strahlungsinduzierter Polymerisation nur eine statistische Verteilung aufweisen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass man einen Teil dieser Nachteile umgehen kann, wenn die überwiegend linearen Pfropfpolymeren oder -copolymeren Aminoplast-Zentraleinheiten enthalten. Dies ist umso überraschender, als diese Substanzen normalerweise unter Säurekatalyse mit anderen funktionellen Gruppen mit aktivem Wasserstoff, wie Alkoholen, Thiolen, Carbonsäuren, Säureamiden, Carbamaten usw. reagieren und Oligomere und/oder Polymeren dreidimensional vernetzen. Aus diesem Grund werden diese Materialien in einer Vielzahl von Anwendungen als "Vernetzungskomponenten" oder "Härter" z.B. in Beschichtungsmassen, eingesetzt. Überraschenderweise wurde aber gefunden, dass sich diese Aminoplast-Zentraleinheiten trotzdem zur Herstellung überwiegend linearer Propfpolymeren oder

-copolymerer einsetzen lassen (Die Angabe "überwiegend linear" bezieht sich dabei definitionsgemäß auf das Grundpolymer).

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Pfropfpolymeren oder -copolymeren bereitzustellen, die im wesentlichen linear sind und nur unter bestimmten Umständen vernetzt werden können. Weiterhin sollen überwiegend lineare Grundpolymere bereitgestellt werden, die durch Einbau von variablen Seitenketten einfach und gezielt modifiziert werden können.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Bereitstellung von Pfropfpolymeren oder -copolymeren des eingangs definierten Typs gelöst, die dadurch gekennzeichnet sind, dass die Zentraleinheit (Zx) bis (Zz) eine Aminoplast-Zentraleinheit auf der Basis eines Melamin-Formaldehyd- oder Harnstoff-Formaldehyd-Harzes darstellt.

Aus den EP-A-830 409, EP-A-835 251, EP-A-859 755 sowie in den US-A-5,627,232, 5,629,373 und 5,627,232 sind Beispiele für überwiegend lineare Pfropfcopolymere bekannt.

In diesen Patentschriften ist die Umsetzung einer Aminoplast-Zentraleinheit mit einem Alkylenoxid-Polymer (z.B. einem Polyethylenglykol) beschrieben, wobei ein Copolymer erhalten wird. Ein solches Copolymer enthält, an die Aminoplast-Zentraleinheit gebunden, eine nicht-funktionelle Seitenkette der Formel $(RO)_p$, wobei R Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine Acylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und p eine positive Zahl darstellt, die gleich der freien Valenz der Aminoplast-Zentraleinheit minus 2 ist. Die erhaltenen Pfropfpolymeren sind im allgemeinen wasserlöslich. Es besteht jedoch die Gefahr, dass bei einer Einführung von funktionellen Gruppen eine dreidimensionale Vernetzung

auftritt, wodurch das entstehende Polymer wasserunlöslich wird.

Die US-A-5,627,232, 5,629,373 und 5,914,373 beschreiben lineare



Aminoplast-Ether-Copolymere der Formel $[-Amp-R_{01}]_a$, worin der zweiwertige Rest R_{01} eine zweiwertige Alkylenoxy-haltige Gruppe, Amp den Skelettrest eines Aminoplastharzes, R Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und eine Acylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, p eine positive Zahl, die der freien Valenz von Amp -2 entspricht, RO an Alkyleneinheiten von Amp gebunden ist und a eine Zahl größer als 1 darstellt.

Die linearen Aminoplast-Ether-Copolymere können in wasserhaltigen Zusammensetzungen oder in Überzugsmassen verwendet werden. Die linearen Aminoplast-Ether-Copolymere sind wasserlöslich und können gegebenenfalls auch hydrophobe Seitengruppen enthalten. Beschrieben wird der Spezialfall eines Pfropfcopolymers für den Einsatz in wässrigen Systemen und hierfür speziell für die Anwendung als Verdickungsmittel.

Die EP-A-565 924 beschreibt pulverförmige Überzugsmassen mit einem Aminoharz auf der Basis von Glycoluril. Die Aminoharz-Verbindung wird in einem Pulverlack als Härter verwendet. Eine Pfropfung ist nicht beschrieben. Die Zentraleinheit wird als "cross-linker" bezeichnet, was bedeutet, dass dieses Material im Prinzip dafür bekannt ist, andere Monomere kreuz und quer zu vernetzen und somit dreidimensionale Netzwerke aufzubauen. Die Herstellung von definierten Pfropfpolymerstrukturen, die erst isoliert und dann als eigenständige Additive eingesetzt werden können, ist nicht beschrieben.

Die EP-A-320 689 beschreibt nicht-wässrige Dispersionen von Mikropartikeln eines Homopolymers aus Aminoplast und Polyol. Be-

- 7 -

zweckt wird die Herstellung einer Dispersion mit Teilchen einer möglichst gleichmäßigen Molekulargewichtsverteilung. Die Aminoplast-Polyol-Kondensationsprodukte werden als schwer herstellbar - in der gewünschten Form - beschrieben. Die genaue Struktur des resultierenden Polymers ist nicht beschrieben, auch sind keine vom Hauptpolymer verschiedene Pfropfungen beschrieben.

Einen ähnlichen Gegenstand betrifft die EP-B-318 939, welche die Basis zur EP-A-220 689 in einer weniger detaillierten Offenbarung darstellt. Wiederum ist keine Pfropfung erwähnt.

Die US-A-4,271,277 beschreibt die Verwendung von Glycoluril als Härter für Pulverlacke. Der resultierende gehärtete Pulverlack ist ein strukturell nicht beschriebenes Homopolymer ohne Pfropfung. Ziel der Erfindung ist die Verbesserung der Pulverlacke, die durch Vernetzung mit Aminoplasten entstehen, durch Zugabe von speziellen Katalysatoren.

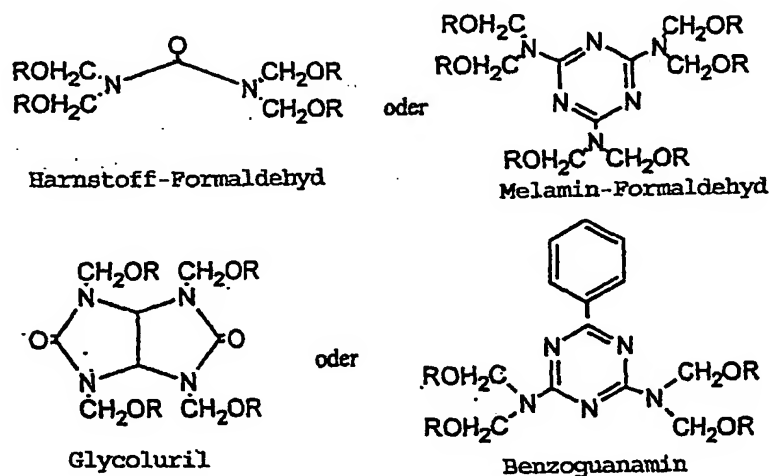
Die US-A-4,229,400 beschreibt Aminoplast/Polyethylenoxid-Homopolymere, bei denen es sich nicht um Pfropfpolymere handelt. Ziel ist die Herstellung von verbesserten Druckplatten.

Erfindungsgemäß ist es möglich, die Basis- oder Grundpolymerketten über die Aminoplast-Zentraleinheiten überwiegend linear miteinander zu verknüpfen und die Eigenschaften des Polymers durch die Aufpfropfung entsprechender andersartiger Seitenketten zu modifizieren. Ebenso wie bei den bekannten wasserlöslichen Pfropfcopolymeren kann durch eine entsprechende Auswahl der Seitenketten die resultierende HLB (hydrophile - lipophile Bilanz) gezielt eingestellt werden. Ist das Medium, für das das neuartige Pfropfcopolymer hergestellt wird, überwiegend hydrophil, so wird das Grundpolymer ebenfalls aus der Klasse der überwiegend hydrophilen Polymeren ausgewählt (z.B. Polyethylenglykol (PEG) im Beispiel B der US-A-5,267,232).

Ist das Einsatzgebiet aber ein vollkommen unpolares Medium, wie zum Beispiel ein Polyethylen oder Polypropylen, so wird ein überwiegend unpolares Basispolymer verwendet, z.B. ein langkettiges und endständiges Diol oder ein Polyethylenwachs mit endständigen OH-Gruppen.

Für teilweise hydrophile und hydrophobe Systeme lässt sich auch ein entsprechend angepasstes Grund- oder Basispolymer auf der Basis von Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Poly-Tetrahydrofuran oder Kombinationen bzw. Blockpolymeren hiervon einsetzen, das die entsprechenden Polaritäten über das Grund- oder Basispolymer einbringt.

Vorzugsweise ist die Aminoplast-Zentraleinheit aus Monomeren der Formeln



aufgebaut, worin R eine niedere Alkylgruppe, vorzugsweise eine Methyl- oder Ethylgruppe, darstellt.

Die Basis- oder Grundpolymerkette (B_a) bis (B_c) stellt vorzugsweise eine Polyalkylen-, z.B. eine Polyethylen- oder Po-

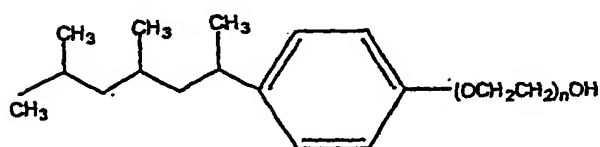
- 9 -

lypropylen-; eine Polyoxyalkylen-, z.B. eine Polyoxyethylen- oder eine Polyoxy(ethylenbutylen)-; eine Polyurethan-, eine Polyoxyacrylat- oder -methacrylat, eine Polycarbonat- und/oder eine Polysiloxan-Gruppierung dar.

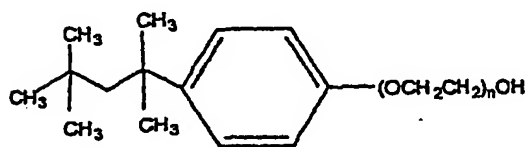
Nach einer bevorzugten Ausführungsform hat mindestens eine Seitenkette (S_1) bis (S_3) eine Tensidstruktur mit einem polaren und einem unpolaren Ende und ist über eine OH-Gruppe mit der Zentraleinheit Z_x bis Z_z reaktionsfähig.

In den erfindungsgemäßen Pfropfpolymeren oder -copolymeren können die Seitengruppen (S_1) bis (S_3) aus hydrophoben und/oder hydrophilen Seitengruppen ausgewählt aus einseitig alkylterminierten Polyethylen/Polypropylen-Copolymeren, gesättigten oder ungesättigten C_9 - C_{36} -Alkylethoxylaten,

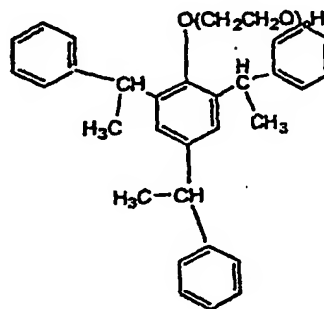
$CH_3-O-[CH_2-CH_2-O]_pH$, $Alk-O-[CH(CH_3)CH_2O]_pH$; $CH_3-(CH_2)_nCH=CH-(CH_2)_m-CH_2OH$ ($n, m, p = 1$ bis 500)



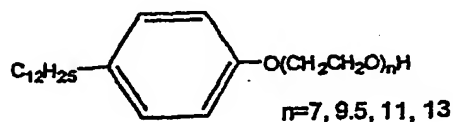
Nonylphenol



Octylphenol



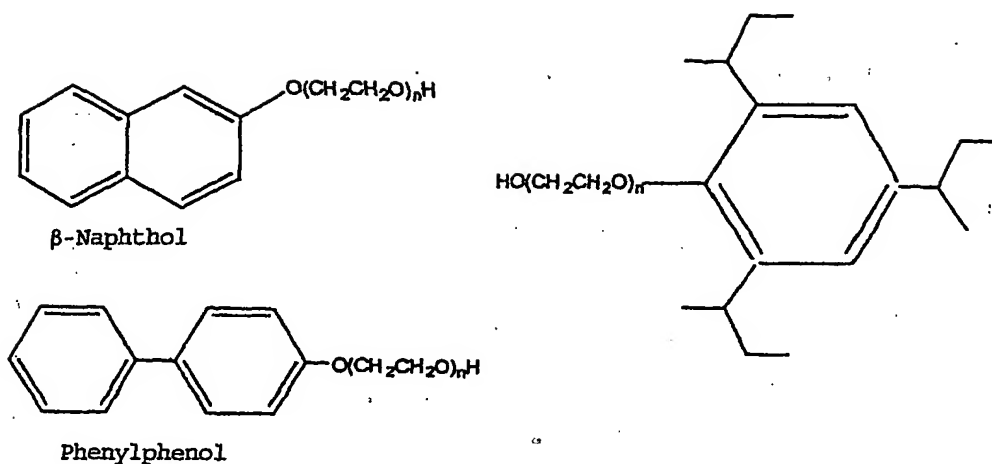
Tristyrylphenol



Dodecylphenolethoxylate



[] = lineare oder verzweigte C_9 - C_{36} -Reste



abgeleitet sein.

Vorzugsweise stellt in den Pfropfpolymeren oder -copolymeren n eine ganze Zahl von 1 bis 500, insbesondere von 1 bis 100, z.B. von 1 bis 10, dar.

In den erfindungsgemäßen Pfropfpolymeren oder -copolymeren können die Basis- oder Grundpolymerketten (B_a) bis (B_b) im wesentlichen polar und die Seitenketten (S_1) bis (S_4) im wesentlichen unpolar sein, oder umgekehrt. Weiterhin können die erfindungsgemäßen Pfropfpolymere oder -copolymere in fester oder flüssiger Form vorliegen und ihr Molekulargewicht liegt zwischen etwa 1000 und 10.000.000, vorzugsweise zwischen etwa 1000 und 1.000.000.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung der vorstehend beschriebenen Pfropfpolymere und -copolymere, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Monomere oder Präpolymere in üblicher Weise, entweder in Lösung in Wasser oder in einem organischen Lösemittel, in Emulsion oder Suspension oder durch direkte Umsetzung der Komponenten in der Masse oder in Pulverform in der Schmelze, durch Polymerisation, Polyaddition, Polycondensation mit oder ohne Ka-

talysator, vorzugsweise in einem Einstufenverfahren, miteinander umgesetzt.

Durch die Möglichkeit, den HLB-Wert oder die Oberflächenspannung des entstehenden Pfropfpolymeren oder -copolymeren durch entsprechende Auswahl des Basispolymeren und der Seitenkette gezielt einzustellen und zu variieren, ergeben sich viele verschiedene Anwendungen.

Gegenstand der Erfindung ist somit auch allgemein die Verwendung der vorstehend angegebenen Pfropfpolymeren oder -copolymeren, entweder gelöst in Wasser oder in einem organischen Lösungsmittel, oder aber in reiner flüssiger, oder in Pulverform.

Durch die abstufbare Einstellung der HLB-Bilanz ist ein Einsatz dieser Materialien z.B. bei der Emulsionspolymerisation möglich, um die Tröpfchengröße zu kontrollieren und zu stabilisieren und damit das Molekulargewicht zu beeinflussen. Gegenstand der Erfindung ist also auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Pfropfpolymeren oder -copolymeren als Emulgatoren bei der Emulsionspolymerisation.

Weiterhin können durch Verwendung von Seitenketten mit funktionellen Gruppen gezielt die gewünschten Eigenschaften verbessert oder verändert werden. So kann an das Basispolymer anstelle von rein hydrophoben (oder hydrophilen) Seitenketten auch eine hydrophobe (oder hydrophile) Seitenkette mit einer zusätzlichen funktionellen Gruppe, wie z.B. einer Amino- oder Amido-, einer Nitril-, einer Carbonxyl-Gruppe oder eine Alkylverbindung usw. aufgefropft werden. Aminogruppen sind u.a. dafür bekannt, dass sie gut auf Pigment- oder Füllstoffoberflächen aufziehen können und so eine zusätzliche Dispergier- und/oder Netz Wirkung aufweisen. Gegenstand der Erfin-

dung ist somit auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Pfropfpolymeren oder -copolymeren als Haftvermittler zwischen anorganischen oder organischen Pigment- und/oder Füllstoffoberflächen und organischen Polymermatrices..

Dafür stehen zwei prinzipielle Möglichkeiten zur Verfügung: Entweder wird die anorganische Oberfläche über Kupplungsreagentien so vorbehandelt, dass entsprechende reaktive Gruppen für eine Verbindung zum Pfropfcopolymer bereitstehen, oder es wird z.B. die Basiskette des Pfropfcopolymers so ausgewählt, dass diese z.B. mit der Oberfläche des Minerals wechselwirken kann und diese Oberfläche entsprechend "belegt". Die Belegung der anorganischen Oberfläche ist auch über geeignete Seitenketten möglich. Der jeweils nicht zur Belegung der anorganischen Oberfläche verwendete Teil des Pfropfcopolymers ist dann so auszuwählen, dass dieser Teil in Polarität und Molekülbau eine ausreichende Affinität zur umgebenden Matrix aufweist.

Beispiele für an die Basiskette angehängte hydrophobe Gruppen sind in Anspruch 4 angegeben.

Die Ankopplung an hydrophile und hydrophobe Seitenketten ist ebenfalls möglich. Damit kann ein ambiphiles Produkt hergestellt werden, das sich den jeweiligen Eigenschaften des umgebenden Materials "anpasst". Ist das System z.B. zunächst ein in Wasser dispergiertes oder emulgiertes organisches System, bei dem die Wasserphase überwiegt, so bewirken die länger-kettigen hydrophilen Seitengruppen eine gute Verträglichkeit mit der Wasserphase und/oder eine Interaktion mit anderen hydrophilen Bestandteilen der Formulierung. Wird bei einem Trockenvorgang dem System das Wasser entzogen und die Formulierung überwiegend hydrophob, dann zeigen die hydrophilen Seitengruppen intramolekulare Wechselwirkungen, und die

hydrophoben Seitenketten werden jetzt nach außen "gestülpt". Damit ist das Ppropfpolymer oder -copolymer auch mit dem jetzt organischen und damit hydrophoben System "verträglich". Dieses sich dem HLB-Wert des Systems anpassende Verhalten ist vor allem in flüssigen Formulierungen, wie Beschichtungsmassen, Farben, Lacken, Kosmetika, Bohrspülungen, bzw. im allgemeinen in allen flüssigen Systemen von Nutzen, die bei bestimmungsgemäßer Anwendung eine Veränderung des HLB-Wertes erfahren.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Ppropfpolymere oder -copolymere als Bindemittel für Farben, Lacke, Klebstoffe, Lasuren, Papierbeschichtungen und/oder Bohrspülungen.

Doppelbindungen können in den Polymersystem in die Reaktion einbezogen werden, wie dies zum Beispiel bei UV-härtenden Systemen der Fall ist. In wässrigen UV-härtenden Lacken kann das Ppropfcopolymer zunächst als rheologisches Additiv eingesetzt werden, das aber bei UV-Bestrahlung mit in das Polymergefüge eingebunden werden kann und einen Bestandteil des Films bildet. Damit lassen sich eine ganze Reihe von Nachteilen vermeiden, die durch "Fremdbestandteile" in einem ansonsten homogenen Beschichtungsfilm auftreten können, wie z.B. Entmischungen, Aufschwimmen des Ppropfcopolymers an die Oberfläche usw.

Die erfindungsgemäßen Ppropfpolymere oder -copolymere können auch z.B. in thermisch geformten Kunststoffen und/oder Beschichtungen (z.B. Einbrennlacken/Pulverlacken oder dergl.) oder in säurehärtenden Systemen eingesetzt werden, wobei verbleibende "reaktive" Gruppen der Zentraleinheit zu einer weiteren Quervernetzung verwendet werden. Dabei entsteht aus Polymeren (Kunststoff/Bindemittelmolekülen) einerseits und

Pfropfcopolymer andererseits durch Einbindung in das neu entstehende Polymergerüst ein einheitliches Polymer, das keine Entmischungsvorgänge mehr zeigt. Auch die "Implantation" von entsprechenden hydrophilen Gruppen in einen ansonsten hydrophoben Kunststoff ist möglich, der diese Materialien damit "biologisch" abbaubar machen kann. Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Pfropfcopolymeren und -copolymeren als Makromonomere mit biologisch abbaubaren Gruppen in einer Polymermatrix.

Die Ankopplung von Molekülen mit reaktiven und/oder funktionellen Gruppen ist ebenfalls möglich. Damit sind dann Folgereaktionen durchführbar, die es z.B. erlauben, dass das Kopfcopolymer als Träger für andere Bestandteile verwendet werden kann. Ein Beispiel dafür kann die Stabilisierung von HALS-Verbindungen in einer organischen Matrix sein, in dem über eine reaktive Gruppe des Pfropfcopolymers und eine korrespondierende Gruppe des sterisch gehinderten Amins dieses angekoppelt und damit über das Pfropfcopolymer in der organischen Matrix verankert werden kann. Das erfindungsgemäße Pfropfcopolymer ist daher auch als potentieller Träger anzusehen, der über reaktive Gruppen mit anderen organischen Materialien verknüpft werden kann, falls entsprechende reaktive Gruppen in diesem Material vorhanden sind. Dadurch, dass die Polarität, der HLB-Wert, das Molekulargewicht des Pfropfcopolymers den Matriceigenschaften angepasst werden kann, ist eine Verankerung von in dieser Matrix prinzipiell unverträglicher Materialien über die Verbindung der Ankoppelung zu dem Pfropfcopolymer möglich. Damit können z.B. UV-Licht absorbierende Moleküle über das Pfropfcopolymer in eine Polymermatrix eingebaut werden, wodurch diese entweder stabilisiert oder aber über geeignete Gruppen "biologisch abbaubar" ausgerüstet werden können. Die "Permanent"-Ausrüstung von Kunstfasern mit Antistatika ist auf diese Weise ebenfalls möglich. Bis heute

werden hierfür entweder Tenside verwendet, die in die Fasern eine gewisse Leitfähigkeit einbringen können, die aber auch den Nachteil haben, dass sie in der organischen Matrix wandern und ausgewaschen werden können. Für diese Zwecke wird häufig auch eine kationische Verbindung (z.B. aus der Gruppe der Alkylammonium- oder Phosphonium- bzw. Sulfoniumsalze) eingesetzt, die aber ebenfalls nicht permanent auf (in) der Faser verbleibt und dann zudem noch andere negative Effekte aufweisen kann. Als Ausweg wurden daher auch schon leitfähige Materialien, wie Graphit, eingesetzt, was aber aufgrund der Eigenfarbe nicht immer eine Lösung sein kann. Als Lösung werden inzwischen auch Blockcopolymere angeboten, die den Vorteil haben, als hochmolekulare Stoffe nicht an die Faseroberfläche auswandern zu können und somit in der organischen Matrix verbleiben. (Eine Übersicht über die zugrunde liegenden Mechanismen ist z.B. in der Veröffentlichung von Markus M. Grob et al. in Plastic Additives & Compounding, Juli 1999, Seiten 20 ff., zu finden). Die Verwendung der erfindungsgemäßen Pfropfcopolymere hat nun aber den zusätzlichen Vorteil, dass die Verankerung in der unpolaren Matrix "nur" über die Seitenketten gesteuert werden kann, so dass die leitfähige hydrophile Kette des organischen Materials nicht durch zur Verankerung notwendige hydrophobe Bereiche, wie in den bekannten Blockpolymeren, unterbrochen werden muss. Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Pfropfpolymeren und -copolymeren als Antistatika in einer Polymermatrix.

Die Erfindung ist durch die nachstehenden Beispiele in nicht einschränkender Weise erläutert.

Beispiel 1

In einem 500ml-Glaskolben werden 250g Pluriol[®] P 4000 (BASF, Polypropylenglykol mit Molekulargewicht von etwa 4000), 26,5 g Glykoluril Powderlink[®] 1174 (Fa. Cytec) und 36,5 g Pluriol[®] A350E (BASF, einseitig Methyl-terminiertes Polyethylenglykol mit Molekulargewicht von etwa 350) eingewogen. Die Rohstoffe werden bei 105°C im 40 mbar-Vakuum etwa 3h getrocknet, bis kein Gasen mehr auftritt. Das Vakuum wird mit Stickstoff gebrochen, worauf 2,2g Katalysator Nacure[®] 5076 (Worlee, 70% Dodecylbenzolsulfonsäure in Isopropanol) zugesetzt werden. Nach dem erneuten Anlegen des Vakuums wird unter Rühren innerhalb einer Stunde auf 130°C aufgeheizt. Nach etwa 3h Reaktionszeit wird die Masse so hochviskos, dass das entstehende Methanol nur noch als Schaum entweicht. Das Vakuum wird mit Stickstoff gebrochen, worauf 1,1g Triethanolamin und 0,2g 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol (Antioxidantien) 10 min. eingerührt werden. Das Reaktionsprodukt wird unter Stickstoff auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Produkt ist eine honigartig zähe Masse, die nicht oder nur schlecht löslich in Wasser und Aliphatenbenzin (Shellsol[®] D50), trüb löslich in aromatenhaltigen Testbenzin K30, gut niedrigviskos löslich in Xylol, Butylacetat, Isopropanol und Butyldiglykol ist.

Beispiel 2

In einem Sigma-Mischer werden 2000g Polybutylenglykol (MG etwa 2900; Poly-THF 2900, BASF), 293g Powderlink[®] 1174 (Fa. Cytec) and 233g Pluriol[®] A350E (BASF) eingewogen. Die Rohstoffe werden bei 105°C in 40-mbar Vakuum unter Rühren (30Upm) etwa 3 h getrocknet, bis kein Gasen mehr auftritt. Das Vakuum wird mit Stickstoff gebrochen, worauf 15,8 g Katalysator Nacure[®] 5976 (Worlee, 70% Dodecylbenzolsulfonsäure in Isopropanol) zugesetzt werden. Nach dem erneuten Anlegen des Vakuums wird

das Reaktionsmittel mit 30Upm geknetet. Nach etwa 50 min Reaktionszeit wird die Masse hochviskos. Das Vakuum wird mit Stickstoff gebrochen, worauf 10 g Triethanolamin und 1g 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol (Antioxidantien) 10 min eingeknetet werden. Das Produkt ist eine wachsartige Masse, die in Wasser nicht löslich, aber in Xylol langsam, aber gut löslich ist.

Beispiel 3

Emulgierende Wirkung der Produkte nach Beispiel 1 und 2:

a) 30 g Xylol werden in einem Becherglas mit je 3 g der Emulgatoren nach Beispiel 1 bzw. 2 versetzt und leicht gerührt. Anschließend werden 70 g Leitungswasser zugesetzt, die mit 1 Tropfen Farbstofflösung Duasyn-Säurerhodamin[®] B 01, (Fa. Hoechst) in Wasser angefärbt werden. Das Gemisch wird im Ultra-Turrax-Rührer 2 min bei 24.000 Upm dispergiert. Die Emulsion wird in einen 100 ml-Standzylinder gefüllt und die Entmischung beobachtet.

Ergebnis:

Emulgator	nach 1 h	nach 24 h
Nullprobe	total entmischt	total entmischt
Beispiel 1	stabil	stabil, 2 ml Wasser, 1 ml Xylol separiert
Beispiel 2	stabil	stabil, 3 ml Wasser, kein Xylol separiert
Igepal [®] RC 520*	stabil	stabil, 2 ml Wasser, 2 ml Xylol separiert

* = Dodecylphenoethoxylat, Fa. Rhodia, als Vergleich

b) Versuch entsprechend a), aber mit 30 ml Wasser und 70 ml Xylol

Ergebnis:

Emulgator	nach 1 h	nach 24 h
Nullprobe	total entmischt	total entmischt
Beispiel 1	stabil	stabil, 1 ml Xylol separiert
Beispiel 2	stabil	stabil, 2 ml Xylol separiert
Igepal® RC 520*	weitgehend entmischt	weitgehend entmischt, 3 ml Wasser, 36 ml Emulsion

Beispiel 4

In einem 2-Liter-Reaktionsgefäß werden 150 g Polytetrahydrofuran (MG etwa 2900) (BASF AG), 26 g Powderlink® 1174 (Cytec) und 173 g Poly-(Ethylen/Butylen)-Diol (Kraton® liquid Shell AG) in Toluol gelöst und unter Stickstoff auf 110°C erhitzt. Nach Zugabe von 1,50 g Nacure® (Worlee, Dodecylbenzolsulfonsäure, 70% in Isopropanol) wird unter Vakuum (450 mm Hg-Säule) Toluol aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Nach 2h Reaktionszeit werden 0,95 g Triethanolamin zugegeben und das Produkt über Nacht getrocknet. Es entsteht eine klebrige Masse, die in Wasser unlöslich, in Toluol jedoch gut löslich ist.

Beispiel 5

In einem 1-Liter-Reaktionsgefäß werden 60 g Polytetrahydrofuran (BASF AG), 8 g Powderlink® 1174 (Cytec) und 21 g Pluriol® A1350P (BASF AG) in Toluol gelöst und unter Stickstoff 1 h auf 110°C erhitzt. Nach Zugabe von 1,50 g Nacure® (Worlee, Dodecylbenzolsulfonsäure, 70 % in Isopropanol) wird unter Vakuum (450 mm Hg-Säule) Toluol aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Nach 2 h Reaktionszeit werden 0,95 g Triethanolamin zugegeben und das Produkt über Nacht getrocknet. Es entsteht eine weißliche Masse, die in Wasser unlöslich, in Toluol jedoch gut löslich ist.

Beispiel 6

In einem 1-Liter-Reaktionsgefäß werden 60 g Polytetrahydrofuran (BASF AG), 8 g Powderlink® 1174 (Cytec) und 124 g Polyethylenglykol M5000 (Clariant GmbH) in Toluol gelöst und unter Stickstoff 1 h auf 110°C erhitzt. Nach Zugabe von 0.85 g Nacure® (Worlee, Dodecylbenzolsulfonsäure, 70 % in Isopropanol) wird unter Vakuum (450 mm Hg-Säule) Toluol aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Nach 3,5 h Reaktionszeit werden 0,47 g Triethanolamin zugegeben, 10 min gerührt und das Produkt über Nacht getrocknet. Es entsteht eine weiße Masse, die in Wasser unlöslich, in Toluol jedoch gut löslich ist.

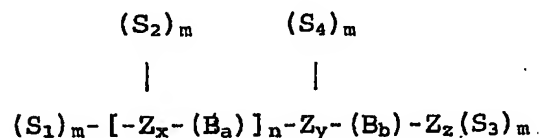
Beispiel 7

In einem 1-Liter-Reaktionsgefäß werden 60 g Polytetrahydrofuran (BASF AG), 8 g Powderlink® 1174 (Cytec) und 49,7 g Polyethylenglykol M2000 (Clariant GmbH) in Toluol gelöst und unter Stickstoff 1 h auf 110°C erhitzt. Nach Zugabe von 0,51 g Na cure® (Worlee, Dodecylbenzolsulfonsäure, 70 % in Isopropanol) wird unter Vakuum (450 mm Hg-Säule) Toluol aus dem Reak-

tionsgemisch entfernt. Nach 3,5 h Reaktionszeit werden 0,32 g Triethanolamin zugegeben, 10 min gerührt und das Produkt über Nacht getrocknet. Es entsteht eine weiße Masse, die in Wasser unlöslich, in Toluol jedoch gut löslich ist.

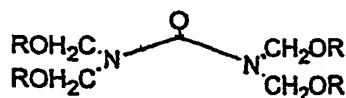
Patentansprüche

1. Pfropfpolymer oder -copolymer des Strukturtyps,

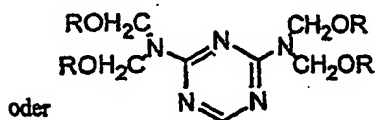


worin (B_a) bis (B_b) gleiche oder voneinander verschiedene Basis- oder Grundpolymerketten, gegebenenfalls mit freien Valenzen zur Ausbildung einer vernetzten Struktur; Z_x bis Z_z gleiche oder voneinander verschiedene Zentraleinheiten, gegebenenfalls mit freien Valenzen zur Ausbildung einer vernetzten Struktur; (S_1) bis (S_4) gleiche oder voneinander verschiedene polare oder unpolare Seitenketten; $m = 1 - 10$ und n eine ganze Zahl von 0 bis 5000 bedeuten und die Struktur durch beliebige Endgruppen abgesättigt ist, dadurch gekennzeichnet, dass die Zentraleinheit Z_x bis Z_z eine Aminoplast-Zentraleinheit auf der Basis eines Melamin-Formaldehyd- oder Harnstoff-Formaldehyd-Harzes darstellt.

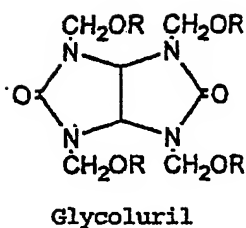
2. Pfropfpolymer oder -copolymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Aminoplast-Zentraleinheit Z_x bis Z_z aus Monomeren der Formeln



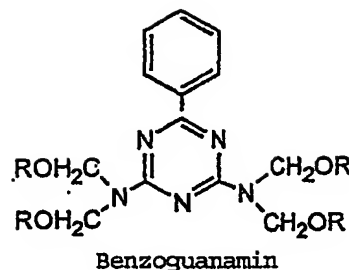
Harnstoff-Formaldehyd



Melamin-Formaldehyd



oder



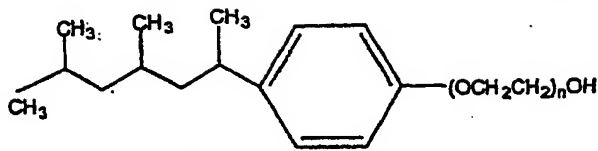
aufgebaut ist, worin R eine niedere Alkylgruppe, vorzugweise eine Methyl- oder Ethylgruppe, darstellt.

3. Pfropfpolymeren oder -copolymeren, nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Basis- oder Grundpolymerkette (B_A) bis (B_C) vorzugsweise eine Polyalkylen-, z.B. eine Polyethylen- oder Polypropylen-; eine Polyoxyalkylen-, z.B. eine Polyoxyethylen- oder eine Polyoxy(ethylen-butylen)-; eine Polyurethan-, eine Polyoxyacrylat- oder -methacrylat-, eine Polycarbonat- und/oder eine Polysiloxan-Gruppierung darstellt.

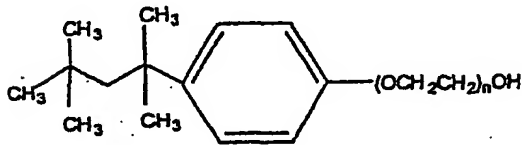
4. Pfropfpolymeren oder -copolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dass mindestens eine Seitenkette (S_1) bis (S_4) eine Tensidstruktur mit einem polaren und einem unpolaren Ende hat und über eine OH-Gruppe mit der Zentraleinheit Z_x bis Z_z reaktionsfähig ist.

5. Pfropfpolymeren oder -copolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Seitengruppen (S_1) bis (S_4) aus hydrophoben und/oder hydrophilen Seitengruppen, ausgewählt aus einseitig alkylterminierten Polyethylen-/Polypropylen-Copolymeren, gesättigten oder ungesättigten C_9 - C_{36} -Alkylethoxylaten, $CH_3-O-[CH_2-CH_2-O]_pH$, $Alk-O-[CH(CH_3)CH_2O]_pH$; $CH_3-(CH_2)_nCH=CH-(CH_2)_m-CH_2OH$ ($n, m, p = 1$ bis 5)

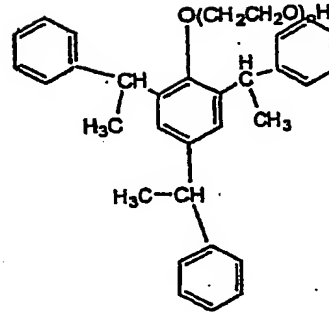
- 23 -



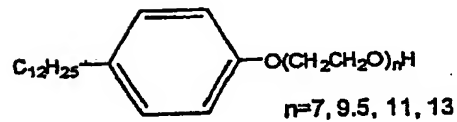
Nonylphenol



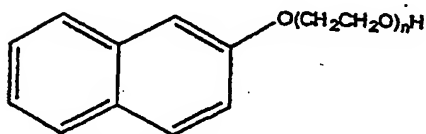
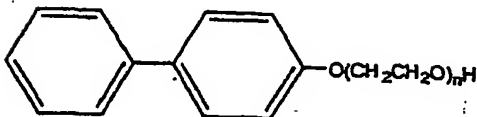
Octylphenol



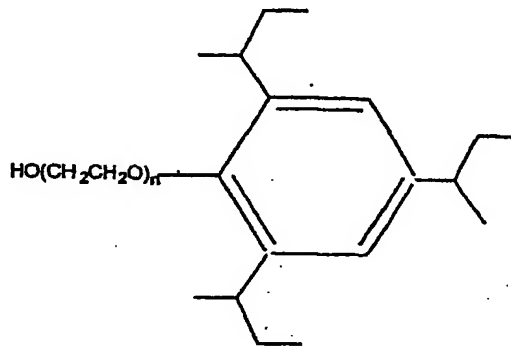
Tristyrylphenol



Dodecylphenoxyethoxylate

[] = lineare oder verzweigte C₉ - C₃₆-Reste β -Naphthol

Phenylphenol



abgeleitet sind.

6. Pfropfpolymeren oder -copolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass n eine ganze Zahl von 1 bis 500, vorzugsweise von 1 bis 100, darstellt.

7. Pfropfpolymeren oder -copolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Basis- oder Grundpolymerketten (B_a) bis (B_b) im wesentlichen polar und die Seitenketten (S₁) bis (S₃) im wesentlichen unpolar sind, oder umgekehrt.

8. Pfropfpolymeren oder -copolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie in fester oder in flüssiger Form vorliegen und ihr Molekulargewicht zwischen etwa 1000 und 10.000.000, vorzugsweise zwischen etwa 1000 und 1.000.000 liegt.

9. Verfahren zur Herstellung der Pfropfpolymeren oder -copolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die Monomere oder Präpolymere in üblicher Weise, entweder in Lösung in Wasser oder in einem organischen Lösungsmittel, in Emulsion oder Suspension oder durch direkte Umsetzung der Komponenten in der Masse oder in Pulverform in der Schmelze, durch Polymerisation, Polyaddition, Polykondensation mit oder ohne Katalysator, vorzugsweise in einem Einstufenverfahren, miteinander umsetzt.

10. Verwendung der Pfropfpolymeren und -copolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 oder hergestellt nach Anspruch 9, entweder gelöst in Wasser oder in organischem Lösungsmittel, oder aber in reiner flüssiger oder in Pulverform.

11. Verwendung der Pfropfpolymeren oder -copolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 oder hergestellt nach Anspruch 9, als Bindemittel für Farben und/oder Lacke, Klebstoffe, Lasuren, Papierbeschichtungen und/oder Bohrspülungen.

12. Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man das Pfropfpolymer oder -copolymer in üblichen Bindemitteln als Co-binder einsetzt, um die Stabilität des flüssigen Systems bzw. die Filmbildungseigenschaften zu verbessern.

13. Verwendung der Pfropfpolymeren oder -copolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 oder hergestellt nach Anspruch 9,

als Haftvermittler zwischen anorganischen oder organischen Pigment- und/oder Füllstoffoberflächen und organischen Polymermatrices.

14. Verwendung der Pfropfpolymeren oder -copolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 oder hergestellt nach Anspruch 9, als Emulgatoren oder Netzmittel in flüssigen oder pastösen gelartigen Systemen, wie Kosmetika, Personal Care-Produkten, Haushaltsreinigern, Farben, Lacken und/oder flüssigen Kunststoffen.

15. Verwendung der Pfropfpolymeren oder -copolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 oder hergestellt nach Anspruch 9, als Vermittlerbrücke in gefüllten Kunststoffen oder Kunststoffgegenständen, die aus unverträglichen Kunststoffen oder Polymeren bestehen.

16. Verwendung der Pfropfpolymeren oder -copolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 oder hergestellt nach Anspruch 9, als Emulgator bei der Emulsionspolymerisation..

17. Verwendung der Pfropfpolymeren oder -copolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 oder hergestellt nach Anspruch 9, als Makrotensid zur Stabilisierung von Emulsionen.

18. Verwendung der Pfropfpolymeren oder -copolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 oder hergestellt nach Anspruch 9, zum Einbau als Makromonomer mit biologisch abbaubaren Gruppen in eine Polymermatrix.

19. Verwendung der Pfropfpolymeren oder -copolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 oder hergestellt nach Anspruch 9, zum Einbau als Antistatika in eine Polymermatrix.

20. Die bei den Verwendungen nach einem der Ansprüche 10 bis 19 erhaltenen Folgeprodukte.